

МЕТОДИЧЕСКИЕ ЗАМЕТКИ

Туннельный механизм фотоэффекта в активированных цезием и кислородом металлических наночастицах

Э.Л. Нолле

Обнаружено, что в активированных цезием и кислородом гранулированных пленках серебра и золота длинноволновая часть спектра фотоэлектронной эмиссии (ФЭ), обусловленная поверхностными плазмонами, сдвинута в коротковолновую область относительно полосы оптического поглощения. Интенсивность длинноволновой части спектра ФЭ уменьшается экспоненциально с увеличением длины волны. При этом красной границы фотоэффекта не наблюдается. Показано, что фотоэффект в таких структурах определяется вероятностью туннелирования неравновесных фотоэлектронов через потенциальный барьер, образованный активирующим слоем. Хорошее соответствие между расчетными и экспериментальными спектрами фотоэлектронной эмиссии получено в приближении треугольного барьера.

PACS numbers: 79.60.-i, 79.60.Dp

DOI: 10.3367/UFNr.0177.200710d.1133

Содержание

1. Введение (1133).
 2. Постановка эксперимента. Обсуждение результатов (1134).
 3. Заключение (1137).
- Список литературы (1137).

1. Введение

Туннельный механизм электронных переходов лежит в основе многих физических процессов, происходящих в твердом теле. В ряде случаев он проявляется при приложении внешнего электрического поля, например при автоэлектронной эмиссии, рассмотренной Фаулером и Нордгеймом [1], или при поглощении света в полупроводниках — эффект Франца–Келдыша [2]. При автоэлектронной эмиссии происходит туннелирование равновесных электронов с уровня Ферми из твердого тела в вакуум. В этом случае величина эмиссионного тока определяется вероятностью туннелирования электронов с поверхности через потенциальный барьер, форма которого близка к треугольной, и экспоненциально увеличивается с ростом напряженности внешнего поля F . В эффекте Франца–Келдыша с ростом напряженности F происходит увеличение вероятности поглощения кван-

тов света при энергиях $h\nu < E_g$, где E_g — ширина запрещенной зоны полупроводника. Так как при этом вероятность поглощения света при данном значении F экспоненциально уменьшается с уменьшением энергии $h\nu$, точно определить величину E_g нельзя.

Известно, что в гранулированных металлических пленках возникают новые полосы поглощения света, вызванные возбуждением поверхностных плазмонов в наночастицах, из которых состоят эти пленки [3, 4]. Например в гранулированных пленках Ag полосы поглощения возникают при длине волны $\lambda \approx 500$ нм [3], в то время как в сплошных пленках оно отсутствует. Согласно теории Ми [5] для наночастиц, линейные размеры которых много меньше λ , сечение поглощения сферической наночастицей объемом V составляет

$$\sigma(\lambda) = \frac{18\pi V \varepsilon_2(\lambda)}{\lambda [(\varepsilon_1(\lambda) + 2)^2 + \varepsilon_2^2(\lambda)]}, \quad (1)$$

где $\varepsilon_1(\lambda) + i\varepsilon_2(\lambda) = \varepsilon(\lambda)$ — диэлектрическая постоянная металла, и поверхностный плазменный резонанс наступает при λ_p , когда $\varepsilon_1(\lambda_p) = -2$. В наночастицах, имеющих форму сфероидов, такой резонанс смещен в длинноволновую область спектра относительно резонанса в сферических наночастицах. Сдвиг увеличивается с уменьшением отношения длин осей сфероидов $R = b/a$. Наночастицы, полученные различными методами, — термическим или лазерным напылением, осаждением при химических реакциях и другими методами, — всегда имеют разброс по величине R . Поэтому по форме они могут быть близки к сферам, при этом среднее значение $R > 0,5$ и максимум поглощения поверхностными плазмонами находится, согласно (1), вблизи λ_p , когда $\varepsilon_1(\lambda_p) = -2$, или наночастицы могут иметь вид сплюсну-

Э.Л. Нолле. Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,
119991 Москва, ул. Вавилова 38, Российская Федерация
Тел. (499) 503-83-23
E-mail: nolle@ran.gpi.ru

Статья поступила 12 марта 2007 г.,
после доработки 5 июня 2007 г.

тых или вытянутых сфероидов, когда $R \ll 1$. Во втором случае максимум поглощения поверхностными плазмонами оказывается сильно сдвинутым в длинноволновую сторону относительно λ_p и находится при $\lambda_{\max} \approx 2\lambda_p/\sqrt{\pi R}$. Согласно [3] для сфероидов с разной величиной R спектральная зависимость коэффициента поглощения представляет собой огибающую кривую гауссова распределения сечений поглощения такими наночастицами и выражается как

$$\alpha(\lambda) = \frac{N}{\sigma_\eta \sqrt{2\pi}} \int_0^\infty \sigma(\lambda, \eta) \exp \left[-\frac{(\eta - \eta_0)^2}{2\sigma_\eta^2} \right] d\eta, \quad (2)$$

где N — число наночастиц на поверхности, $R = \eta/\sqrt{1+\eta^2}$, η_0 — средняя величина, равная b/a при $b/a \ll 1$, а σ_η — стандартное отклонение гауссова распределения.

В [6, 7] после активирования цезием и кислородом поверхности наночастиц Ag и Au обнаружена фотоэлектронная эмиссия, вызванная возбуждением поверхностных плазмонов в видимой области спектра. Ранее в большом числе работ свойства плазмонов в видимой области были исследованы методом поглощения света. Эти работы выполнены на непрозрачных подложках, что не позволяло измерять спектры поглощения. При изучении свойств тонких пленок метод ФЭ является намного более чувствительным, чем метод оптического поглощения. Из [6, 7] следует, что спектры ФЭ активированных наночастиц Ag и Au не имеют четко определенной красной границы фотоэффекта $\lambda_0 = c/v_0$. В данной работе в активированных наночастицах Ag и Au одновременно исследованы спектры ФЭ и оптического поглощения с целью определения причины отсутствия в таких структурах четкой красной границы фотоэффекта и выяснения его механизма.

2. Постановка эксперимента. Обсуждение результатов

Изготовление гранулированных пленок Ag и Au, их активирование Cs и O, измерения спектров ФЭ и поглощения, а также определение состава их поверхности методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводились в вакууме 10^{-10} торр. Все измерения делались при комнатной температуре. На поверхности стеклянной подложки с нанесенной прозрачной и проводящей пленкой $\text{InO}_2\text{--SnO}_2$ толщиной около 20 нм термическим распылением наносилась тонкая пленка Ag или Au, средняя толщина которой определялась по массе кварцевым измерителем и составляла 4–5 нм. Подложка вместе с металлической пленкой прогревалась при температуре 300°C в течение 20 мин. Согласно [3] при таких условиях образуются гранулированные пленки Ag, состоящие из сплюснутых сфероидов, а пленки Au в соответствии с [4] при таком способе изготовления состоят из наночастиц, форма которых близка к сферической. Об образовании наночастиц Ag и Au в данной работе свидетельствовали исследования методом РФЭС. Известно, что термически распыленные металлические пленки со средней толщиной менее 10 нм обычно являются разрывными и непроводящими. Поэтому в спектрах РФЭС распыленных пленок золота или серебра наряду с пиками Ag(3d₅) и Au(4f₇) наблюдались пики In(3d₅), Sn(3d₅) и O(1s), принадлежащие под-

ложке. Для сплошной пленки толщиной 4–5 нм из-за малой глубины выхода фотоэлектронов в РФЭС, составляющей примерно 1 нм, пики элементов подложки не должны наблюдаться. После прогрева образцов происходило резкое увеличение интенсивностей пиков подложки при одновременном уменьшении интенсивностей пиков Ag и Au. Такое изменение интенсивностей пиков РФЭС вызвано уменьшением после прогрева части площади подложки, занимаемой распыленным на ней металлом, что соответствует процессу образования металлических наночастиц. Гранулированные пленки Ag и Au активировались по обычной методике активирования полупроводниковых фотокатодов с отрицательным электронным средством [8]. Такой способ активирования приводит к большему по сравнению с активированием одним Cs увеличению вероятности выхода фотоэлектронов в вакуум, что позволило получить интенсивную ФЭ, вызванную возбуждением поверхностных плазмонов в наночастицах Ag и Au, в видимой области спектра [6, 7], тогда как раньше ФЭ из металлических пленок наблюдалась только в УФ области спектра.

Для наночастиц Au максимумы спектров поглощения света $\alpha(\lambda)/\alpha_{\max}$ и квантового выхода ФЭ $Q(\lambda)/Q_{\max}$ находились вблизи максимума, рассчитанного из (1). Это указывает на то, что форма наночастиц Au близка к сферической. Ширина спектра поглощения при этом была значительно больше, чем ширина, определяемая выражением (1), и соответствовала распределению Гаусса (2) для значений параметров $R = 0,65$ и $\sigma_\eta = 0,3$. Из РФЭС исследований соотношений свободных и занятых золотом площадей подложки после ее прогрева следует, что в случае квазисферических ($R = 0,65$) наночастиц их радиус составляет 4–6 нм и спектр поглощения света определяется возбуждением поверхностных плазмонов в таких наночастицах. Спектр поглощения света наночастицами Ag (рис. 1, кривая 3) совпадал со спектром, рассчитанным по (2) для параметров $\sigma_\eta = 0,045$ и $\eta_0 = 0,1$ (кривая 4). Это соответствует плазменному резонансу на сплюснутых сфероидах с отношением осей $b/a \approx 0,1$ и согласно [3] $a \approx 50$ нм. Для сферических наночастиц Ag максимум поверхностного плазменного резонанса находится согласно (1) при $\lambda_p \approx 350$ нм и в данной работе не исследовался. Спектры ФЭ всех иссле-

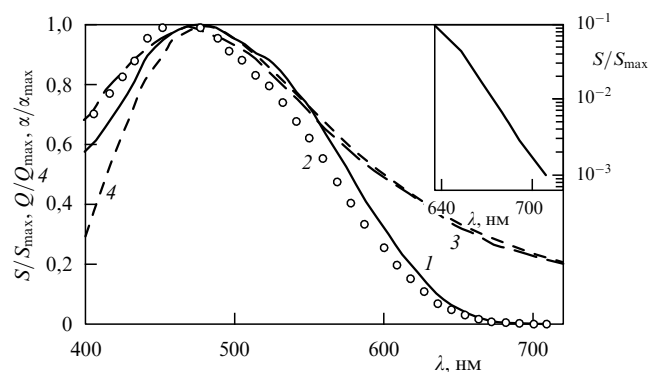


Рис. 1. Спектры для наночастиц Ag: чувствительности $S/S_{\max}$ (1), квантового выхода $Q/Q_{\max}$ (2), поглощения $\alpha/\alpha_{\max}$ (3 — эксперимент, 4 — расчет согласно (2)). На вставке показана длинноволновая часть спектра $S/S_{\max}$.

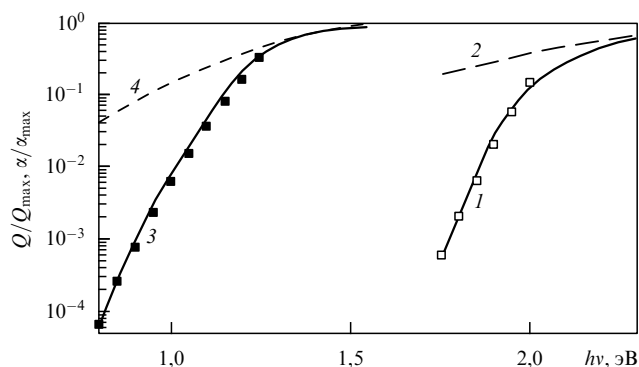


Рис. 2. Спектры квантового выхода $Q/Q_{\max}$ (1) и поглощения $\alpha/\alpha_{\max}$ (2) для наночастиц Ag после оптимального активирования. Соответствующие характеристики S-1 фотокатода: 3 — спектр $Q/Q_{\max}$, 4 — рассчитанный по (2) спектр $\alpha/\alpha_{\max}$. Точки на кривых — рассчитанные по (3) спектры $Q/Q_{\max}$ для параметров барьеров, приведенных в таблице.

дованных образцов Ag и Au не имели четко определенной красной границы. Чувствительность в длинноволновой области спектра ФЭ экспоненциально уменьшалась с увеличением длины волны λ вплоть до величины S , определяемой пределом чувствительности аппаратуры (вставка на рис. 1а).

Другой особенностью всех образцов Ag и Au является сдвиг длинноволновой части спектра ФЭ в коротковолновую область относительно длинноволновой части спектра поглощения (рис. 1, кривые 1–3). На рисунке 2 приведены длинноволновые части спектров квантового выхода $Q/Q_{\max}$ и поглощения света $\alpha/\alpha_{\max}$ в зависимости от энергии фотонов $h\nu$ для наночастиц Ag (кривые 1 и 2), а также спектр $Q/Q_{\max}$ для серебрино-кислородно-цезиевого (S-1) фотокатода фирмы "Hamamatsu" (Япония)¹ (кривая 3). Для S-1 фотокатода использовался рассчитанный по (2) спектр поглощения с параметрами $\sigma_{\eta} = 0,018$ и $\eta_0 = 0,035$ (кривая 4). Из рисунка 2 видно, что форма спектров ФЭ и поглощения S-1 фотокатода (кривые 3 и 4) идентична спектрам наночастиц Ag. Однако положение спектров S-1 фотокатода сдвинуто относительно спектров для сферических наночастиц в сторону меньших энергий фотонов на еще большую величину, чем для наночастиц серебра (кривые 1 и 2). Такой сдвиг объясняется значительно большей разницей отношений длин осей в сфероидальных наночастицах Ag фотокатода S-1, для которых $\eta_0 = b/a = 0,035$, по сравнению с наночастицами Ag с $\eta_0 = 0,1$, полученными методом распыления, так как технология изготовления S-1 фотокатода значительно отличается от более простой технологии термического распыления. На рисунке 3 приведен спектр $Q/Q_{\max}$ ФЭ из наночастиц Au в зависимости от энергии $h\nu$ после оптимального активирования (кривая 1) и показано уменьшение интенсивности ФЭ образцов Au (кривые 2 и 3, соответствующие деградации ФЭ), которое происходило при небольшой избыточной адсорбции Cs после активирования. В этом случае наблюдается еще больший сдвиг спектра ФЭ (кривые 2 и 3) относительно спектра поглощения (кривая 4), который не изменяется при деградации ФЭ. При этом

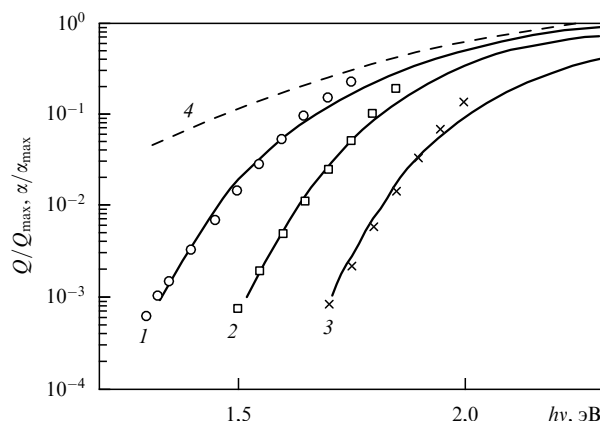


Рис. 3. Спектры квантового выхода $Q/Q_{\max}$ после оптимального активирования (1), после деградации ФЭ (2, 3) и спектр поглощения $\alpha/\alpha_{\max}$ (4) для наночастиц Au. Точки на кривых — рассчитанные по (3) спектры $Q/Q_{\max}$ для параметров барьеров, приведенных в таблице.

интенсивность в длинноволновой области спектра ФЭ продолжает экспоненциально уменьшаться с увеличением длины волны λ , и в спектре отсутствует ступенька, которая определяет красную границу. Коротковолновые части спектров ФЭ и поглощения совпадали (рис. 1, кривые 1–3), и квантовый выход (отношение числа фотоэлектронов к числу поглощенных фотонов) для образцов Ag и Au составлял $Q \approx 0,01$.

Отсутствие красной границы, экспоненциальный спад интенсивности длинноволновой части спектра ФЭ и его сдвиг в коротковолновую область относительно спектра поглощения света в активированных наночастицах Ag и Au свидетельствуют о туннельном механизме фотоэффекта в таких структурах. При этом фотоны возбуждают в наночастицах поверхностные плазмоны, спектр поглощения которых описывается выражением (2) и представлен на рис. 4 кривой 1. Штриховые линии под сплошной кривой 1 представляют спектры поглощения отдельных наночастиц с разными значениями отношения b/a , которые характеризуются распределением Гаусса. Эти спектры получаются из (2) при $\sigma_{\eta} = 0$ для соответствующих параметров η_0 , зависящих от отношения b/a . Часть плазмонов, определяемая величиной $Q \approx 0,01$, эмитирует электроны в вакуум, а остальные рассеивают свою энергию в наночастицах или испускают кванты света. Однако не все электроны могут выйти в вакуум с поверхностей наночастиц. На поверхности существует потенциальный барьер, образованный активирующим слоем, который согласно [8] состоит из диполей $\text{Cs}^+ - \text{O}^- - \text{Cs}^+$. Этот барьер можно аппроксимировать треугольной формой. Высота барьера U_0 , отсчитанная от уровня Ферми E_F , и напряженность поля F определяются из эксперимента согласно выражению

$$\frac{Q(h\nu)}{Q_{\max}} = \frac{P(h\nu)\alpha(h\nu)}{\alpha_{\max}}, \quad (3)$$

где $P(h\nu)$ — вероятность выхода в вакуум электрона с энергией $h\nu$ при туннелировании через барьер высотой U_0 и с напряженностью поля F [9]:

$$P(h\nu) = \exp \left[-\frac{4\sqrt{2m}(U_0 - h\nu)^{3/2}}{3\eta F} \right]. \quad (4)$$

¹ Cat. No. SSC1047E01 MAY/97 CR, printed in Japan (2000).

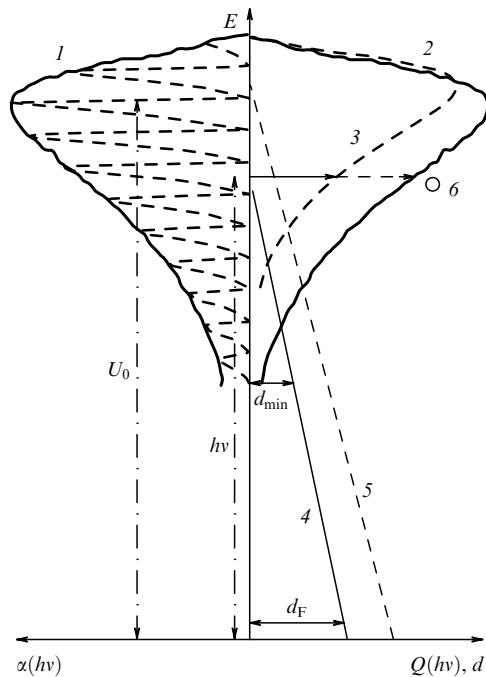


Рис. 4. Схема фотоэффекта в активированных наночастицах: 1 — огибающая кривая спектров поглощения $\alpha(h\nu)$ наночастицами с разными значениями отношения b/a ; 2 — огибающая кривая спектров квантового выхода $Q(h\nu)$ для фотоэлектронов, туннелирующих через барьер 4 после оптимального активирования; 3 — то же для фотоэлектронов, туннелирующих через барьер 5 после деградации ФЭ; 6 — схема выхода фотоэлектронов, возбужденных квантами света $h\nu$, после оптимального активирования и деградации ФЭ соответственно; $d_{\min}$ и d_F — длины туннелирования, приведенные в таблице.

Длинноволновые области экспериментальных спектров ФЭ наночастиц Ag (рис. 2, кривая 1) и Au (рис. 3, кривые 1–3) соответствуют рассчитанным (точки на соответствующих кривых) значениям по (3) для туннельного механизма ФЭ. Такое же соответствие (рис. 2, кривая 3) получено для S-1 фотокатода. Согласно [6] фотоэлектронная эмиссия в S-1 фотокатоде вызвана возбуждением поверхностных плазмонов в наночастицах Ag этого фотокатода. Отсутствие красной границы в его спектре ФЭ также связано с туннелированием фотоэлектронов через активирующий слой Cs и O. Параметры U_0 и F , определенные из экспериментальных данных с использованием формулы (3) для активированных наночастиц серебра, золота (Au^0 — после оптимального активирования, Au^1 и Au^2 — после деградации ФЭ) и S-1 фотокатода, даны в таблице. В таблице приведены также длины туннелирования фотоэлектронов $d_{\min}$ для значений $h\nu_{\min}$, которые определялись порогом чувствительности аппаратуры, и длины туннелирования элект-

ронов d_F с уровня Ферми при соответствующих величинах U_0 и F . По-видимому, эти длины не должны превышать толщину активирующего слоя, который имеет величину порядка 1 нм и порядка 10 нм соответственно в дипольной и в гетеропереходной моделях понижения вакуумного уровня [8]. Из таблицы видно, что экспериментально определенные величины $d_{\min}$ укладываются в размеры дипольной модели, а величины d_F — в размеры гетеропереходной модели. В связи с этим возникает вопрос о существовании красной границы в активированных металлических наночастицах. Если ее не существует и уровень вакуума совпадает с уровнем Ферми в наночастице, то вероятность выхода фотоэлектронов с энергией, близкой к величине kT , для S-1 фотокатода составляет порядка $P \approx 10^{-11}$ для случая приближения треугольного барьера с параметрами (см. таблицу), определенными в интервале энергий $h\nu = 0,8 - 1,2$ эВ (см. рис. 2, кривая 3).

Соответствие рассчитанных по формуле (3) спектров ФЭ с экспериментальными спектрами свидетельствует о том, что в активированных цезием и кислородом металлических наночастицах фотоэффект обусловлен туннелированием фотоэлектронов через потенциальный барьер, образованный активирующим слоем. В этом случае фотоэффект характеризуется вероятностью туннелирования неравновесных фотоэлектронов $P(h\nu)$, которая зависит от энергии фотонов $h\nu$, возбуждающих фотоэлектроны. Вероятность $P(h\nu)$ определяется высотой, шириной и формой потенциального барьера. При аппроксимации треугольным барьером вероятность $P(h\nu)$ выражается согласно (4) и ее величина зависит от напряженности электрического поля F в активирующем слое, а также от высоты барьера U_0 на границе металл — активирующий слой. Величину U_0 при $F \rightarrow 0$ можно рассматривать как работу выхода электрона ϕ . Потенциальный барьер в этом случае превращается в потенциальную стенку высотой ϕ . Красная граница, устанавливающая работу выхода с поверхности активированных наночастиц Ag и Au, в данной работе, так же, как и в большом числе работ по S-1 фотокатоду, не обнаружена. Спектры ФЭ этих структур в исследованном диапазоне энергий фотонов определяются вероятностью выхода $P(h\nu)$. Подобный механизм ФЭ наблюдался в активированном Cs и O арсениде галлия [10], однако в GaAs происходило туннелирование квазиравновесных фотоэлектронов из подзон γ и L зоны проводимости. Поэтому вероятность выхода фотоэлектронов в [10] не зависела от $h\nu$ и определялась энергиями подзон E_γ и E_L , а красная граница — шириной запрещенной зоны GaAs.

Согласно рассмотренной модели ФЭ увеличение вероятности выхода фотоэлектронов при активировании или уменьшение при деградации ФЭ происходит не в результате понижения или увеличения высоты потенциальной стенки (соответственно уменьшения или увеличения величины ϕ), а в результате изменения параметров потенциального барьера. Такие изменения параметров барьера при деградации ФЭ образцов Au видны из рис. 3 (кривые 2, 3) и таблицы, а также при активировании арсенида галлия Cs и O в [10]. Следовательно, вероятность выхода фотоэлектрона с поверхности активированного фотоэммитера может меняться в зависимости от $h\nu$ в пределах от 1 до 0, а не составлять $P = 1$ при $h\nu > h\nu_0$ и $P = 0$ при $h\nu < h\nu_0$, как это обычно считалось.

Таблица

	U_0 , эВ	F , эВ см ⁻¹	$h\nu_{\min}$, эВ	$d_{\min}$, нм	d_F , нм
Au ⁰	1,85	$6,9 \times 10^6$	1,3	0,8	2,7
Au ¹	2	5×10^6	1,5	1	4
Au ²	2,22	$4,7 \times 10^6$	1,7	1,1	4,7
Ag	2,33	$3,8 \times 10^6$	1,75	1,5	6,2
S-1	1,33	$4,4 \times 10^6$	0,8	1,2	3

3. Заключение

В данной работе качественно обосновано согласие экспериментальных результатов с предложенным туннельным механизмом фотоэффекта в исследованных металлических наночастицах, активированных Cs и O, что позволило объяснить особенности спектров ФЭ в таких структурах и отсутствие в них красной границы фотоэффекта. В связи с этим необходимо дальнейшее, более полное микроскопическое рассмотрение параметров потенциального барьера в активирующем слое, а также изучение взаимодействия диполей этого слоя с дипольными моментами возбужденных наночастиц.

Список литературы

1. Fowler R H, Nordheim L *Proc. R. Soc. London Ser. A* **119** 173 (1928)
2. Келдыш Л В *ЖЭТФ* **34** 1138 (1958)
3. Kennerly S W et al. *Phys. Rev. B* **29** 2926 (1984)
4. Granqvist C G, Hunderi O *Phys. Rev. B* **16** 3513 (1977)
5. Kerker M *The Scattering of Light, and Other Electromagnetic Radiation* (New York: Academic Press, 1969)
6. Нолле Э Л, Щелев М Я *Письма в ЖТФ* **30** (8) 1 (2004)
7. Нолле Э Л, Щелев М Я *ЖТФ* **75** (11) 136 (2005)
8. Bell R L *Negative Electron Affinity Devices* (Oxford: Clarendon Press, 1973)
9. Ландау Л Д, Лившиц Е М *Квантовая механика* (М.: Физматгиз, 1963)
10. Нолле Э Л *ФТТ* **31** 225 (1989)

Tunneling mechanism of the photoeffect in cesium- and oxygen-activated metallic nanoparticles

É.L. Nolle

*Prokhorov Institute of General Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 38, 119991 Moscow, Russian Federation
Tel. (7-499) 503-83 23. E-mail: nolle@ran.gpi.ru*

It is shown that in granulated Au and Ag films activated by cesium and oxygen the spectrum of surface-plasmon-induced photoemission has its long-wavelength portion blueshifted with respect to the optical absorption band and its intensity exponentially decreasing with wavelength. It is also shown that the photoeffect has no red threshold and is determined by the tunneling probability of nonequilibrium photoelectrons through the activating layer potential barrier. Photoeffect spectra calculated in the triangle barrier approximation are found to be in good agreement with experimental results.

PACS numbers: **79.60. -i**, 79.60.Dp

DOI: 10.3367/UFNr.0177.200710d.1133

Bibliography — 10 references

Received 12 March 2007, revised 5 June 2007

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **177** (10) 1133–1137 (2007)

Physics – Uspekhi **50** (10) (2007)